

GONDOLKODÓ



Feladatok kezdőknek

Alkotó szerkesztő: Nadrainé Horváth Katalin
katalin.nadrai@gmail.com

Eredmények a II. forduló után (max. 100 pont)

	Név	141	142	143	144	145	II. forduló összesen	I. + II. forduló összesen
1	Ábrók Sándor, Tóth Árpád Gimnázium, Debrecen	4	6	10	9	0	29	57
2	Ármós Csaba, Debrecen	2	7	8	4	10	31	54
3	Bali Dominika, Petőfi Sándor Evangélikus Gimnázium, Bonyhád	0	0	0	0	0	0	5
4	Bauer Balázs, Szilágyi Erzsébet Gimnázium, Eger	10	9	8	10	0	37	80

5	Bősze Zsuzsanna, Petőfi Sándor Evangélikus Gimnázium, Bonyhád	0	0	0	0	0	0	27
6	Erdősi Réka, Petőfi Sándor Evangélikus Gimnázium, Bonyhád	4	0	0	0	0	4	12
7	Farkas Eszter, Petőfi Sándor Evangélikus Gimnázium, Bonyhád	4	0	0	0	0	4	11
8	Fazekas Zsolt, Jedlik Ányos Gimnázium, Budapest	0	0	0	0	0	0	30
9	Halmai Balázs, Garay János Gimnázium, Szekszárd	4	6	9	1	2	22	56
10	Kis Réka, Petőfi Sándor Evangélikus Gimnázium, Bonyhád	0	0	0	0	0	0	4
11	Kőműves Boglárka, ,	4	10	7	0	0	21	26
12	Müller Dóra Tímea, Petőfi Sándor Evangélikus Gimnázium, Bonyhád	0	0	0	0	0	0	24

13	Nagy Fruzsina, Fazekas Mihály Fővárosi Gyakorló Általános Iskola és Gimnázium, Budapest	0	0	0	0	0	0	30
14	Németh Dóra, Garay János Gimnázium, Szekszárd	8	6	9	1	2	26	57
15	Potyondi Gergő, Garay János Gimnázium, Szekszárd	8	6	10	1	2	27	67
16	Prajczer Petra, Szent Orsolya Gimnázium, Sopron	0	9	7	3	2	21	35
17	Tárkányi Domonkos, Fazekas Mihály Fővárosi Gyakorló Általános Iskola és Gimnázium, Budapest	0	0	0	0	0	0	11
18	Vogronics Patrik, Petőfi Sándor Evangélikus Gimnázium, Bonyhád	0	0	0	0	0	0	16
19	Vörös Zoltán János, Váci Mihály Gimnázium, Tiszavasvári	10	10	10	10	10	50	98

BEKÜLDENDŐ FELADATOK

A formai követelményeknek megfelelő dolgozatokat a következő email címen várjuk 2011. március 28-ig: katalin.nadrai@gmail.com:

K151. Határozzuk meg az $\text{Ag}^+(\text{aq})$ -ion képződéshőjét az alábbi adatok felhasználásával! Írjuk le mind a négy moláris energiaváltozás termokémiai egyenletét!

Az ezüst rácsenergiája: 285,8 kJ/mol,

az ezüst első ionizációs energiája: 731 kJ/mol,

az Ag^+ -ion hidratációs energiája: -910 kJ/mol

10 pont

K152. Egy egyértékű sav vizes oldatát tízszeres térfogatra hígítjuk. A hígított oldat $x \text{ cm}^3$ -éhez sztöchiometriai mennyiségű fém-karbonátot adunk, aminek hatására $x \text{ cm}^3$ standardállapotú gáz képződik. Melyik sav oldatát reagáltattuk, ha a töményebb savoldat tömeg-koncentrációja 29,78 g/dm³? Melyik kétvegyértékű fém karbonátja vett részt a reakcióban, ha ez a vegyület 57,14 tömeg% oxigént tartalmaz?

10 pont

K153. Egy nyílt láncú és telített szénhidrogén (általános összegképlete $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) egy vagy több hidrogénatomját klóratomra cseréljük. Ha ezt a klórszármazékot elégetjük, akkor az égéstermékben a szén-dioxid és a vízgőz anyagmennyisége megegyezik. Mi a halogénezett szénhidrogén molekulaképlete, ha egy mól vegyület atomjaira való bontásához összesen 5014 kJ energia szükséges? A kötési energiák:

$\text{C} - \text{C} = 344$ kJ/mol,

$\text{C} - \text{H} = 413$ kJ/mol,

$\text{C} - \text{Cl} = 339$ kJ/mol.

10 pont

K154. Egy kétvegyértékű fém karbonátját összekeverjük magnéziumporral és beindítjuk a reakciót. A heves reakcióban a magnézium redukálja a karbonátot, elemi szén és fém-oxidok keletkeznek. A reakció utáni végtermék 5,455 tömeg%-át alkotja a szén. Melyik fém karbonátja reagált és hány százalékos volt a magnézium felesleg, ha 22 g kiindulási keveréket reagáltunk, majd lehűtjük a végterméket, mellyel 600

cm^3 2 mol/dm³ anyagmennyiség-koncentrációjú sósav reagál maradék nélkül?
 $A_r(\text{Mg}) = 24$

10 pont

K155. Ebben a feladatban két különböző elem hidrogénnel alkotott vegyületét (hidridjét) kell azonosítani. Az egyik vegyület ionrácsos, ha 19,85 grammjának olvadékát elektrolizáljuk, akkor a pozitív póluson (anódon) 30,625 dm³ standardállapotú gáz keletkezik.

A másik hidrid közönséges körülmények között gázhalmazállapotú, vegyület molekulájának téralkatas háromszög alapú piramis. A vegyület nagyon gyúlékony, kétszeres térfogatú és egyben 1,882-szeres tömegű oxigénnel reagál maradék nélkül, miközben egy mol vegyületből egy mol oxosav keletkezik.

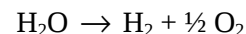
Határozza meg, hogy melyik két vegyületről van szó! Írja le a lejátszódó folyamatok egyenletét!

Feladatok haladóknak

Szerkesztő: Magyarfalvi Gábor és Varga Szilárd
 (gmagyarfal@chem.elte.hu, szilard.varga@bolyai.elte.hu)

Megoldások

H136. Az elektrolízis során vízbontás történik, melynek bruttó egyenlete:



1 mol víz elbontásához 2·96485 C töltés szükséges. 10 órán át 6,00 A áramerősséggel végzett elektrolízis során $Q = I \cdot t = 6,00 \text{ A} \cdot 36000 \text{ s} = 216000 \text{ C}$ töltés átvitele történik, mely 1,12 mol víz bontását jelenti. Ennek tömege 20,2 g. A további 35,2 g – 20,2 g = 15,0 g tömegcsökkenést a kiváló KOH·2 H₂O kristályok okozzák. Ez 0,163 mol kristályos só, azaz 0,163 mol KOH és 0,326 mol H₂O kiválását jelenti. Ezek alapján megadható a keletkezett oldat tömegszázalékos összetétele:

$$m/m\% (\text{KOH-ra}) = \frac{100,0 - 0,163 \cdot 56,1}{200,0 - 35,2} \cdot 100\% = 55,1\%$$

A táblázatban adatai alapján látható, hogy ez az összetétel 20 °C és 30 °C közötti hőmérsékletnek felel meg. A két megadott adat alapján linearitást feltételezve interpolációval megadható a keresett hőmérséklet:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 20^{\circ}\text{C} + \frac{55,1 - 52,8}{55,8 - 52,8} \cdot 10^{\circ}\text{C} = 27,7^{\circ}\text{C}$$

A feladatra összesen 30 megoldás érkezett, a pontszámok átlaga 9,6. Hibátlan megoldást 21 tanuló küldött be.

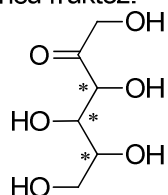
Sok esetben hiba volt a hőmérséklet túl sok értékes jegyre történő megadása, mely részben a feladatban megadott adatok, részben pedig a hőmérséklet ilyen pontosan állandó értéken tartásának nehézsége miatt sem jogos.

(Vörös Tamás)

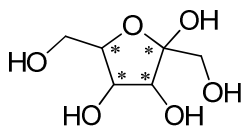
H137.

a) A nyílt láncú fruktóz három, a furanózgyűrűs fruktóz 4, míg a piranózgyűrűs fruktóz 5 kiralitáscentrumot tartalmaz.

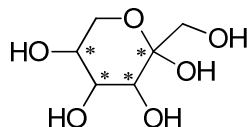
Nyílt láncú fruktóz:



Fruktofuranóz:



Fruktopiranoz:



b) Az α -D-fruktofuranóz és a β -D-fruktofuranóz molekulájában a 2. számú szénatom konfigurációja eltérő.

c) A glikozidos hidroxilcsoport mindegyik gyűrűs izomerben a 2. számú szénatomhoz kapcsolódik.

d) Legyen az oldatban a fruktóz koncentrációja c mol/dm³!

Az α -D-fruktofuranóz koncentrációja $0,041c$ mol/dm³,

a β -D-fruktopiranoz koncentrációja $x \cdot c$ mol/dm³,

a β -D-fruktofuranózé pedig $(0,959 - x) \cdot c$ mol/dm³.

Felírhatók a következő összefüggések:

$$K_1 = \frac{(0,959 - x) \cdot c}{x \cdot c} = 0,255; K_2 = \frac{0,041c}{x \cdot c}; K_3 = \frac{(0,0959 - x) \cdot c}{0,041c}$$

Az első egyenletből: $x = 0,764$. Ezt behelyettesítve a K_2 és a K_3 kifejezésébe: $K_2 = 0,0537$, $K_3 = 4,75$.

e) Az összes fruktózmolekula 76,4%-a β -D-fruktopiranoz.

A feladatra 30 megoldás érkezett, amiből 12 hibátlan volt. A pontátlag 8,93 volt.

(Sarka János, Zagyi Péter)

H138. A 4,50-es pH-jú ecetsav-Na-acetát pufferoldatban a bemérési só és sav koncentrációaránya a pufferrendszerekre érvényes képlet alapján:

$$\frac{K_s(\text{ecetsav})}{[\text{H}^+]} = \frac{c_{\text{só}}}{c_{\text{sav}}}$$

A sav bemérési koncentrációja $0,1$ mol/dm³ (a só oldása során bekövetkező térfogatváltozást elhanyagolhatjuk az igen kis mennyiségű só oldása miatt). A fenti képletbe behelyettesítve $K_s(\text{ecetsav}) = 10^{-4,76}$, a $[\text{H}^+] = 10^{-4,50}$ mol/dm³ és a $c_{\text{sav}} = 0,1$ mol/dm³ értékét, a $c_{\text{só}}$ értékére $5,50 \cdot 10^{-2}$

mol/dm³ adódik. 100 cm^3 oldathoz $0,100 \text{ dm}^3 \cdot 5,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$, azaz $5,50 \cdot 10^{-3}$ mol só szükséges, melynek tömege ($M_{\text{Na-acetát}} = 82,0 \text{ g/mol}$) $0,451 \text{ g}$. (4 pont)

Abban az esetben, ha a diák ilyen tömegű Na-formiátot mért be, akkor $6,63 \cdot 10^{-3}$ mol sót ($M_{\text{Na-formiát}} = 68,0 \text{ g/mol}$) oldott fel 100 cm^3 $0,1 \text{ mol/dm}^3$ -es ecetsavoldatban.

Az oldatra az alábbi összefüggések írhatók fel:

$$1) [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{HCOO}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$2) K_s(\text{ecetsav}) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$3) K_s(\text{hangyasav}) = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCOOH}]}$$

$$4) [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = c_{\text{ecetsav}}$$

$$5) [\text{HCOO}^-] + [\text{HCOOH}] = c_{\text{hangyasav}}$$

A $[\text{Na}^+]$ megegyezik a Na-formiát bemérési koncentrációjával, azaz $[\text{Na}^+] = 6,63 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$, továbbá az 1)-es egyenletben az $[\text{OH}^-]$ elhanyagolható a savas oldat miatt.

A 4) és az 5) egyenletekből $[\text{HCOOH}]$ -t és $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ -t kifejezve és a 2) illetve a 3) egyenletbe helyettesítve az alábbiakat kapjuk:

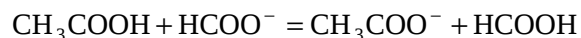
$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{K_s(\text{ecetsav}) \cdot c_{\text{ecetsav}}}{K_s(\text{ecetsav}) + [\text{H}^+]}, \quad \text{illetve}$$

$$[\text{HCOO}^-] = \frac{K_s(\text{hangyasav}) \cdot c_{\text{hangyasav}}}{K_s(\text{hangyasav}) + [\text{H}^+]}$$

Ezt az 1) egyenletbe helyettesítve és a megfelelő értékeket beírva a harmadfokú egyenletből a $[\text{H}^+]$ értékére kapott egyetlen helyes megoldás: $7,27 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$.

Ebből a $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 4,14$. (6 pont)

A megoldás megkapható harmadfokú egyenlet felírása nélkül is. A 2) és a 3) egyenlet kombinációjából felírható a formiát és az ecetsav közt beálló egyensúlyi reakció egyensúlyi állandója:



$$K = \frac{K_s(\text{ecetsav})}{K_s(\text{hangyasav})} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{HCOOH}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{HCOO}^-]}$$

Ha $x \text{ mol/dm}^3$ -ban keletkezik acetát, akkor a következő egyenlet írható fel.

$$K = \frac{x^2}{(0,1-x)(0,0663-x)}$$

Az acetát, illetve a hangyasav koncentrációjára, azaz x -re $0,0193 \text{ mol/dm}^3$ adódik. Az így kapott koncentrációkat akár a 2) akár a 3) egyenletbe behelyettesíthetjük, egyaránt ugyanazt a pH-t kapjuk, mint előbb.

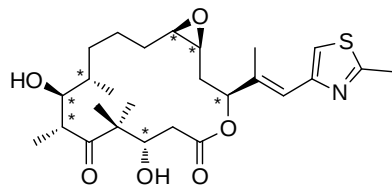
Ez a gondolatmenet tulajdonképpen ekvivalens azzal, hogy az 1) összefüggésben a hidrogénion koncentrációját elhanyagoljuk a többi ion koncentrációja mellett. Látható, hogy jelen esetben valóban fennáll közel 3 nagyságrend különbség, de hígabb oldatnál már nem lehetne ezzel a közelítéssel élni.

A feladatra összesen 28 megoldás érkezett, a pontszámok átlaga: 7,5. Hibátlan megoldást 9 tanuló küldött be.

(Vörös Tamás, Magyarfalvi Gábor)

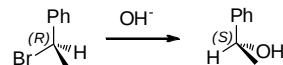
H139.

a) Az epothilone A molekulában hét kiralitáscentrum található, amelyeket csillag jelez:



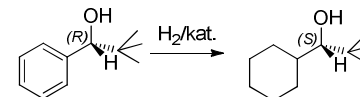
epothilone A

b) Az első reakcióban a konfiguráció megváltozik, inverzió történik az $\text{S}_{\text{N}}2$ mechanizmus szerint lejátszódó reakcióban. Ezen esetben a CIP konvenció szerinti jelölés is követi a változást.

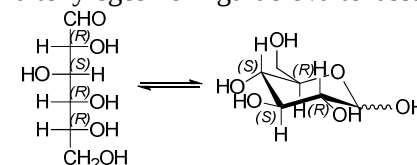


A második reakció során az aromás gyűrűt redukáljuk ciklohexil-csoporttá. Ezen folyamat során nem változik meg a királis szénatom körül

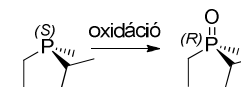
a konfiguráció. Tehát retenció történik. Az aromás gyűrű telítése megváltoztatja a ligandumok sorszámát, ezért a CIP konvenció szerinti jelölés inverziót mutat. Itt a jelölés nem mutatja helyesen a reakció sztereokémiáját.



A *D*-glükóz gyűrűs és nyílt láncú formája közötti egyensúly sztereokémiáját vizsgálva először az 1. és 5. szénatomot, illetve ligandumjait célszerű szemügyre venni, ugyanis ezen pontok érintettek közvetlenül az átalakulásban. Az 1. szénatomhoz kapcsolódó oxigénből lesz a piranóz szerkezet glikozidos OH-csoportja. E csoport térállása nagyban függ az oldószertől és a reakció körülményeitől, ezért jelen példában erről semmit nem mondhatunk, ezt jelöli az ábrán a hullámos vonallal jelölt kémiai kötés. Az 5. szénatom OH-csoportja intéz támadást, így ezen kiralitáscentrum körül sem változik jelentősen a konfiguráció, ez összhangban van a CIP konvenció segítségével meghatározott abszolút konfiguráció jelöléssel. Érdekes módon a konfiguráció változását jelöli a konvenció a 4. szénatomon, de ez is a sorszámozás megváltozásával magyarázható és nem a tényleges konfigurációváltozással.



Az utolsó példa egy érdekes átalakulást mutat. A +3 oxidációs állapotú foszforból +5 oxidációs számú lesz, miközben a funkciós csoportok helyzete nem változik. Ám a legkisebb sorszámú nem kötő elektronpár „lecserélődik” a legnagyobb sorszámú oxigénre, ezért lesz az S vegyületből R.

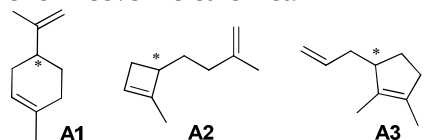


A feladatra 30 megoldás érkezett, a pontátlag 5,25 pont. Hibátlan megoldást küldött be Bolgár Péter. A feladat megoldás során a legtöbb problémát a b) feladat rész 3. és 4. reakciója okozta. Sokakat megzavart, hogy nem kiralitáscentrum nem szénatom, hanem foszforatom volt.

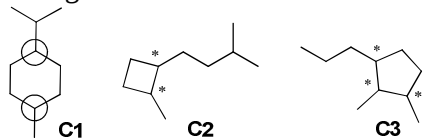
(Varga Szilárd)

H140. A feladat szövegezésébe sajnos hiba csúszott, ami már csak a javítás során derült ki. A helyes megfogalmazás így szólt volna: Az **A** vegyület telítésével olyan vegyülethez jutunk, amelynek két izolálható sztereoizomerje van.

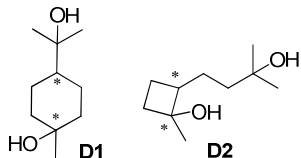
A **B** vegyület és azonos mennyiségű formaldehid az alábbi három kiindulási anyag ozonolízisével keletkezhet:



Ezen vegyületeket hidrogénnel telítve a következő termékekhez jutunk:



Ezek közül csak **C2** tartalmaz két kiralitáscentrumot, így az **A3**, mint lehetséges kiindulási anyag kizárható. A **C1** vegyületben bekarikázott szénatomok nem kiralitáscentrumok, a molekula szimmetriája miatt. (Ezen centrumokat pszeudo-asszimetriás szénatomnak hívja a nevezéktan.) Az **A1** és **A2** vegyületekre történő vízáddícióval a következő termékekhez jutunk:

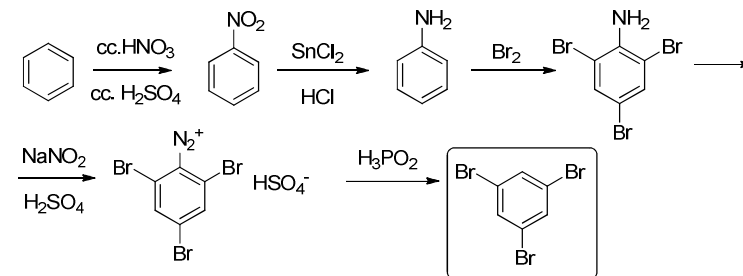


E két vegyületből víz eliminációja során csak a **D1** esetében kapjuk vissza a kiindulási anyagot.

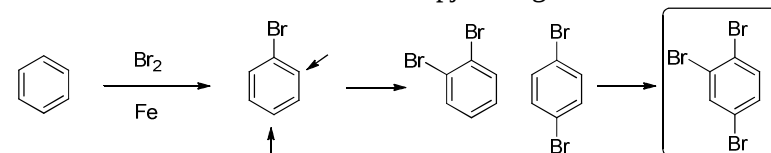
Az elírás miatt nincs helyes megoldása a feladatnak, a javítást ezzel összhangban végeztük el.

(Varga Szilárd)

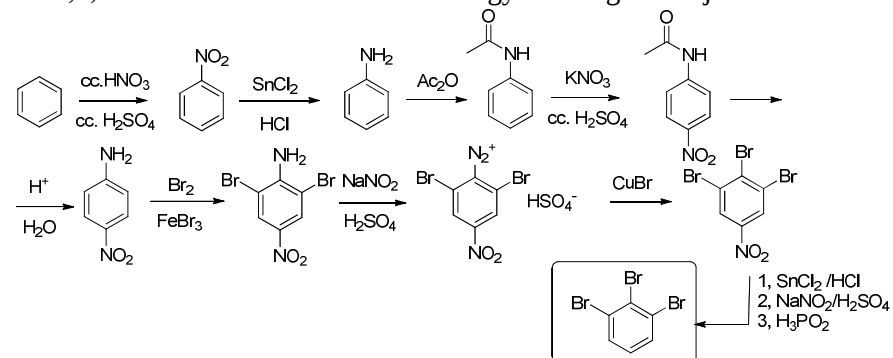
HO-64. A szimmetrikus 1,3,5-tribróm-benzol előállításánál aktiváló csoportot érdemes elhelyezni az aromás gyűrűn, majd a brómozás végeztével eltávolítani. Ehhez az egyik legegyszerűbb megoldás egy amino-csoport bevitel, ami a fenol brómozásához hasonló terméket eredményez és itt a brómozás katalizátort sem igényel.



Az 1,2,4-tribróm-benzol előállítása erélyes körülmények között történő benzol brómozásnak a főtermékeként kapjuk meg.



Az 1,2,3-tribróm-benzol előállításának egy lehetséges módja a következő:

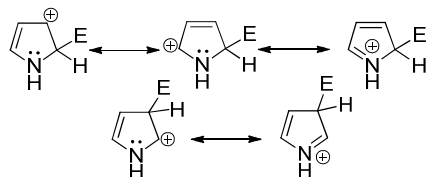


A feladatra 19 megoldás érkezett, a pontátlag 6,98 pont, 8 hibátlan megoldás érkezett. A feladat célja az volt, hogy a szerves kémiai tankönyvekben való keresgetéssel átalakításokkal és reagensekkel ismerkedjenek meg a megoldók, valamint, hogy alkalmazzák az irányítási szabályokat a „gyakorlatban”. A legtöbb problémát az okozta, hogy sokan az alifás vegyületekhez hasonlóan nukleofil szubsztitúciós reakcióban szerették volna átalakítani az aromás vegyületeket, amely reakciók csak elektronhiányos benzol származékokon játszódnak le. A feladat pontozása során minden elvileg helyes megoldást elfogadtunk.

(Varga Szilárd)

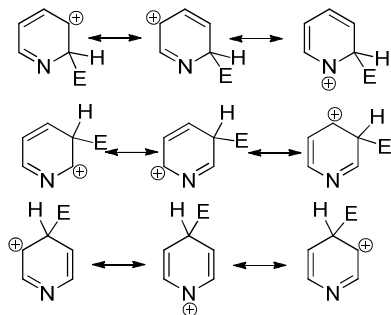
HO-65.

a) A *pirrol* esetében a következő határszerkezetek írhatók fel:



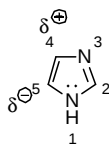
A 2-es pozícióban történő elektrofil szubsztitúciót több határszerkezet segítségével tudjuk elérni, ez azt mutatja, hogy ezen az úton stabilabb σ -komplex képződik. Tehát a pirrolnál az elektrofil a 2-es pozícióba lép be, ha ez a hely szabad. A reaktivitás szempontjából a pirrol reaktívabb a benzolnál, hiszen az aromás konjugációban résztvevő 6 elektron öt atom között delokalizálódik.

A *piridin* esetében a következő határszerkezetek írhatók fel:



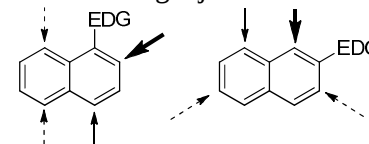
Látható, hogy csak a 3-as pozícióban történő szubsztitúció esetében nem kerül pozitív töltés a nitrogénre, ezért ez az út a stabilizált. Tehát a piridin 3-as helyzetben szubsztituálható elektrofilrel, a reaktivitása kisebb, mint a benzolé a gyűrűben található elektronszívó tulajdonságú nitrogén miatt.

Az *imidazol* felfogható, úgy mint egy 2-es helyzetbe irányító pirrolos és egy 3-as helyzetbe irányító piridines nitrogént tartalmazó molekula, így könnyen belátható, hogy az 5-ös pozícióba lép be az elektrofil. A szubsztitúciós termékek összetételének elemzése az imidazol esetében zavarba ejtő eredményeket hozhat, ugyanis a 4 és 5 helyzetben szubsztituált származékok keverékéhez jutunk, ugyanis a nitrogének nagyon könnyen átadják egymásnak a protont, így a két tautomer folyamatos egyensúlya lévén termékelegyhez jutunk. A tapasztalat érdekessége, hogy maga a belépő szubsztituens is jelentős hatással van az egyensúlyi elegy összetételére.



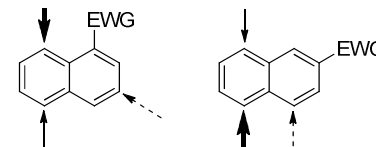
Az *uracil* esetében a fenti gondolat menetét követve és a hidroxil-csoport irányítóhatásának figyelembe vétele mellett az 5-ös helyzetben szubsztituált származékhoz jutunk. Természetesen elektrofil szubsztitúciós reakciókban az uracil aromás konjugációt tartalmazó tautomerje vesz részt.

b) Ezt a két szubsztitúciós esetet érdemes úgy tárgyalni, mint elektronszívó (a továbbiakban EDG, electron donating group) csoporttal, illetve elektronszívó (EWG, electron withdrawing group) csoporttal szubsztituált naftalin származékokat. Az első esetben, ha ez a szubsztituens nem dezaktiválja jelentősen az aromás gyűrűt, akkor a szubsztituens tartalmazó gyűrűben játszódik le elsősorban a helyettesítési reakció. A másik gyűrű úgy viselkedik, mintha aril vagy alkil szubsztituens lenne a benzol gyűrűn. Tehát, mindegyik csoport *orto*, *para* helyzetbe irányít. Ezen hatásokat foglalja össze az alábbi ábra.



Természetesen ezen irányító hatások a másik gyűrűn is érezhetőek. Az ábrán a vastag nyíl az elsődleges, a normál a másodlagos, míg a szaggatott a leggyengébb irányító hatást mutatja.

Elektronszívó csoport esetén a szubsztituált gyűrű dezaktivált lesz, itt kisebb valószínűséggel játszódnak le szubsztitúciós reakciók, ha igen akkor a *meta* helyzet lesz a kedvezményezett. Az irányítást a következő ábra foglalja össze.



A bróm szubsztituált naftalin az első, míg a nitro helyettesített a második típusozható.

A feladatra 22 megoldás érkezett, 6,53 pont volt a pontátlag, hibátlan megoldás nem volt. A feladat célja az irányítási szabályok átgondolása, alkalmazása és a határszerkezet írás gyakorlása volt. A feladathoz kapcsolódó elmélet további tanulmányozásához érdemes Bruckner Győző Szerves kémia című könyvét, illetve Kajtár Márton: Változatok négy

elemre című könyvét tanulmányozni. A legtöbb hiba forrása az indoklás hiánya volt.

(Varga Szilárd)

HO-66. A feladat megoldása során a desztillálás után kapott anyagból érdemes kiindulni. Az átdesztillált anyag 1,00 g-já $3,030 \cdot 10^{-2}$ mol brómot fogyasztott, ebből 1 mol brómot 33 g anyag fogyasztott. Az anyag 3,00 g-ját elégetve 10,00 g CO_2 keletkezik, ebből kiszámolható, hogy 1 mol CO_2 keletkezik 13,2 g, míg 5 mol CO_2 keletkezik 66 g anyagból. Az átdesztillált színtelen folyadék reakciója KOH/FeCl_2 reagens jelenlétében arra enged következtetni, hogy ez a folyadék a ciklopentadién, melynek összegképlete C_5H_6 . Ez a gyűrűs vegyület szobahőmérsékleten dimerizációra hajlamos, Diels-Alder reakcióval diciklopentadiénné alakul. A diciklopentadién hevítés hatására elbomlik (monomer keletkezik).

A polcon lévő anyag tehát eredetileg ciklopentadiént tartalmazhatott, ami állás hatására teljesen vagy részben dimerizálódott és diciklopentadiénné alakult, majd a desztilláció során teljesen visszaalakult. Ezt alátámasztja, hogy az először és másodszor elégetett anyag egységnyi tömegének égésekor ugyanannyi CO_2 keletkezett, vagyis nem került más anyag a rendszerbe.

A diciklopentadién négy kiralitáscentrumot is tartalmaz, de csak két szerkezeti izomere van: az endo és az exo forma, mivel a négyből két kiralitáscentrum konfigurációja rögzített. Ezek szerkezete:



Mivel mindkét anyagban két kettős kötés található, mindkét anyag két mol brómmal reagál. Az polcon talált anyag 1,00 g-já $1,936 \cdot 10^{-2}$ mol brómot fogyasztott, ebből meghatározható a monomer és a dimer aránya. Vegyünk 1 gramm anyagot, ebben legyen x mol C_5H_6 és $(1-x)$ mol $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$. Ekkor a fogyott bróm mennyisége: $2x/66 + 2(1-x)/132 = 1,936 \cdot 10^{-2}$.

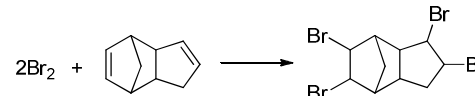
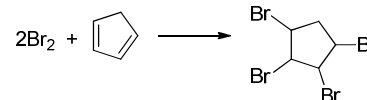
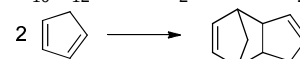
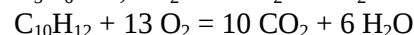
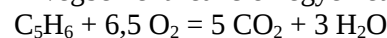
Ebből $x = 0,2778$, azaz a polcon talált anyag 27,78 (m/m)%-a volt C_5H_6 és 72,22 (m/m)%-a $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$.

A ciklopentadién KOH -dal $\text{K}[\text{C}_5\text{H}_5]$ sót képez, ami FeCl_2 oldattal ferrocénné alakul. A ferrocén szerkezete jellegzetes,



úgynevezett szendvics típusú molekula, ahol a vas atomot a két ciklopentadienil-gyűrű fogja közre.

A végbement reakciók egyenletei:



A feladatra 23 megoldás érkezett, a pontátlag 6.33 volt. Hibátlan megoldást küldött be Pócs Eszter Sarolta, Sebő Anna és Sveiczzer Attila.

(Daru János, Sarka János)

Feladatok

A formai követelményeknek megfelelő dolgozatokat a nevezési lappal együtt a következő címen várjuk 2011. március 28-ig postára adva:

KÖKÉL Feladatok haladóknak

ELTE Kémiai Intézet

Budapest 112

Pf. 32

1518

A tanév utolsó fordulójának feladatait szokás szerint az idei, törökországi diákolimpia gyakorló feladatai közül válogattuk. A KÖKÉL korábban már foglalkozott az NMR spektroszkópiával (2009/1 szám <http://olimpia.chem.elte.hu/evek/2009/aktual/nmr1.pdf>), ezért egy ilyen feladatot is be mertünk választani a HO feladatsorba.

H146. A bór, bár magát az elemet közvetlenül nem hasznosítják, az ipar számára fontos elem. Vegyületeit az élelmiszeripar kivételével minden

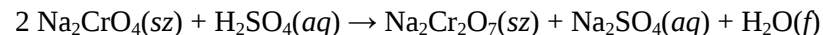
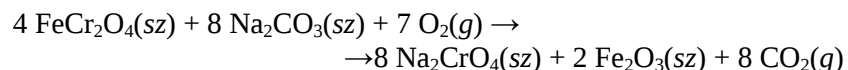
iparág felhasználja. A bór oxofil elem, ezért elsősorban oxidként (borátként) lelhető fel a természetben. Borát ásványokat csak néhány helyen lehet találni a természetben, de az egyik lelőhely épp Törökország nyugati részén van. Az egyik legfontosabb borát ásvány a colemanit, aminek a képlete $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Bórsavat (H_3BO_3) colemanitból kénsavas reakcióval gyártanak általában. A reakciót 80°C feletti hőmérsékleten játszatják le. A reakcióelegyből kalcium-szulfát-dihidrát (gipsz, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kristályosodik ki, amit a forró oldatból kiszűrnék. Később, amikor az oldatot szobahőmérsékletre hűtik, a bórsav is kikristályosodik. A gipsz kristályainak kiszűrése kritikus lépés, mert a bórsav kiválását nagyban befolyásolják az oldat szennyeződései. A kénsav és a colemanit reakciója két lépésben játszódik le. Az első lépésben az ásvány feloldódik, miközben kalcium ionok és bórsav keletkezik. A második lépésben a kalcium és szulfát ionokból keletkező kalcium-szulfát kristályosodik ki.

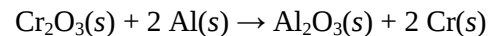
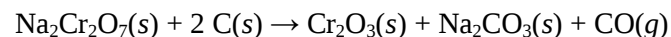
Egy kísérletben $184,6\text{ g}$ colemanitot ($37,71\text{ m/m}\% \text{ B}_2\text{O}_3$ és $20,79\text{ m/m}\% \text{ CaO}$ tartalommal) feloldottak kénsavban. A kapott 80°C -os oldat bórsavra nézve $1,554\text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú volt. Ezen a hőmérsékleten a telített gipsz-oldatban a kalciumion koncentrációja $0,0310\text{ mol/dm}^3$.

- Írja fel a colemanit és a kénsav reakciójának rendezett egyenletét!
- Hány g gipsz vált ki az oldatból? Hány g kalcium maradt az oldatban?
- Elméletileg hány g bórsav lenne kapható a kísérlet végén? A szükséges adatokat kikeresve becsülje meg, hogy a gyakorlatban hány g bórsav kikristályosodására lehet számítani az első lehűtés és kristályosítás után!
- A kapott bórsavat még mindig szulfát szennyezheti. A kéntartalom például a hőálló boroszilikát üvegek gyártásakor zavaró. Vízben átkristályosítva csökkenthető-e a termék szennyezettsége? Hogyan és miért?

H147. A króm ásványa a kromit (FeCr_2O_4), amelynek fő lelőhelyei Dél-Afrika, Kazahsztán, India, Oroszország és Törökország. Az ásvány feldolgozása során a krómot és vasat el kell választani. Ezt levegőn pörköléssel, majd kioldással és savanyítással teszik meg.



A dikromátból króm(III)-oxidot szén redukcióval, majd ebből krómot aluminotermikus redukcióval nyernek.



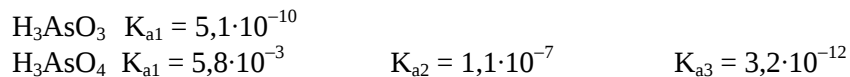
- Hány kg króm nyerhető elvileg ki $2,1\text{ tonna}$ olyan ércből, aminek a kromit-tartalma $72,0\%$? Milyen tömegben keletkeznek melléktermékek?

Egy $5,00\text{ g}$ -os acélminta Cr és Mn tartalmát kívánják meghatározni. A mintát megfelelő eljárással feloldották úgy, hogy a fémek MnO_4^- és $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ formájába kerültek $100,0\text{ ml}$ oldatban. Az oldatból kivett $50,0\text{ ml}$ -hez BaCl_2 -t adva és a pH-t beállítva a króm teljesen kicsapódott $5,82\text{ g}$ BaCrO_4 formájában. Az oldat másik $50,0\text{ ml}$ -ét savas közegben titrálva pontosan $43,5\text{ ml}$ $1,60\text{ mol/dm}^3 \text{ Fe}^{2+}$ oldat fogyott.

- Mi volt az acél mangán és krómtartalma tömegszázalékban? Adja meg a titrálás rendezett reakcióegyenleteit is!
- Ráadás: Miért nem írják le pontosan a feladatban megadott egyenletek a dikromát előállításakor, illetve a dikromát redukciójakor történő folyamatokat?

H148. Az arzént az ivóvizet mérgező szennyezésnek tartják, bár 2010 végén egy kutatócsoport állítólag olyan baktériumokat talált, amelyek az arzént a foszfor helyébe építették be biomakromolekuláikba. Mindenesetre az arzén különböző formáinak koncentrációját továbbra is fontos mérni és nyomon követni.

A természetes vizekben az arzén oxosavak formájában van jelen, azaz arzénessavként vagy arzénsavként, $+3$ -as vagy $+5$ -ös oxidációs állapotban. A vizekben fellelhető arzén általában geológiai eredetű. Az arzénessav és az arzénsav savi disszociációs állandói:



Vizes közegben az arzén oxidációs állapota a jelen levő oxidáló és redukáló anyagoktól függ; az oldott oxigén is egy fontos tényező. A WHO a maximálisan megengedhető teljes arzénkoncentrációt $10\text{ }\mu\text{g/l}$ -ben

állapította meg. A két oxidációs állapot közül az arzén(III) jelentősen mérgezőbb hatású az emberi szervezetre.

Egy potenciális ivóvízforrásban a víz pH-ja 6,50 volt. Atomabszorpciós spektrometriával az arzén(III) és arzén(V) koncentrációját is megmérték. Eredményként 10,8 $\mu\text{g/l}$, illetve 4,3 $\mu\text{g/l}$ adódott.

- Mennyi az arzén(III) és arzén(V) szerves formáinak anyagmennyiség-koncentrációja, ha feltételezzük, hogy szerves arzénvegyületek nincsenek jelen?
- Mi lesz az arzén(III) és az arzén(V) domináns formája az oldatban ezen a kémhatáson? Mennyi lesz ezeknek a formáknak az anyagmennyiség-koncentrációja ezen a pH-n?
- Az arzén toxicitását illetően hasznos-e, ha az ivóvíz oxigénben gazdagabb? Miért?

H149. Egy CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, CaCl_2 and $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ keverékét tartalmazó 5,000 g-os minta hevítésekor CO_2 , H_2O , és O_2 gázok fejlődnek. A fejlődött gázok nyomása egy előzőleg evakuált 1,000 l-es bombában 1,312 atm 400 K hőmérsékleten. Ha a hőmérséklet 300,0 K-re csökken, az edényben mérhető nyomás 0,897 atm-ra csökken. A telített vízgőz parciális nyomása ezen a hőmérsékleten 27,0 torr. Ha a bombában acetilént égetnek (az égés vehető tökéletesnek, bár acetilénfelesleg esetében a valóságban nem lenne az), akkor 7,796 kJ hő felszabadulása mérhető a kaloriméterben.

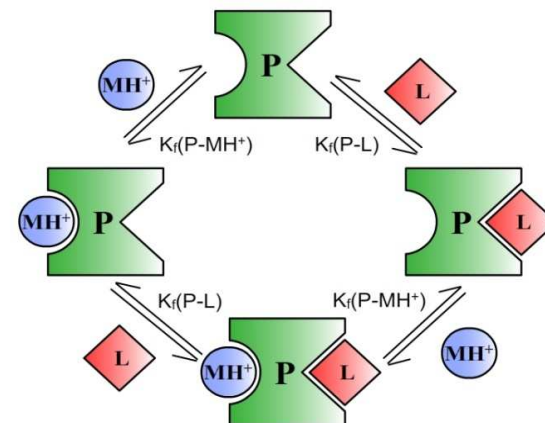
$$\Delta_{\text{képz}}H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) = 226,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; \Delta_{\text{képz}}H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1};$$

$$\Delta_{\text{képz}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -241,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; \Delta_{\text{pár}}H^\circ_{298\text{K}}(\text{H}_2\text{O}(\text{f})) = 44,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- Írja fel a bomlási és égési reakciók rendezett egyenletét!
- Hány mol gáz keletkezett összesen a bomlás során, és mi volt a gázelegy térfogatszázalékos összetétele?
- Mi volt az eredeti keverék tömegszázalékos összetétele?

H150. Biológiai rendszerekben a fehérjékhez, mondjuk pl. az enzimekhez vagy receptorokhoz több molekula (ún. ligandum vagy szubsztrát) is kötődhet egyszerre. Az első ligandum kötődése általában befolyásolja (pozitívan vagy negatívan) a második kötődését, de most vegyünk egy olyan esetet az egyszerűség kedvéért, ahol a két ligandum kötődése függetlennek tekinthető. Azaz a **P** fehérjéhez kapcsolódó **L** és **MH**⁺

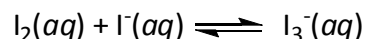
ligandumok esetében az egyik megkötése nem befolyásolja a másikkal lejátszódó komplexképződés egyensúlyi állandóját, ahogy az ábra mutatja.



- Az **L** ligandum és a **P** fehérje 9,50 pH-ra pufferelt 100 μM -es oldataiból azonos térfogatokat keverünk össze. A **P-L** komplex keletkezésének egyensúlyi állandója $K_f(\text{P-L}) = 2,22 \cdot 10^4$. Számítsa ki az oldatban a szabad és komplexált részecskék koncentrációit! A **P** fehérje hány százaléka van komplexben?
- Az **M** ligandumban van egy szabad aminocsoport, de csak a protonált formája, azaz az **MH**⁺ képes a **P** fehérjéhez kapcsolódni. A protonált forma savi disszociációs állandója $\text{pK}_a(\text{MH}^+) = 10,00$. Az **M** ligandum hány százaléka van protonált formában 9,50-ös pH-n? Számítsa ki az oldatban a szabad és komplexált részecskék koncentrációit, ha az **M** ligandum és a **P** fehérje 9,50 pH-ra pufferelt 100 μM -es oldataiból azonos térfogatokat keverünk össze! A **P** fehérje hány százaléka van komplexben? A **P-MH**⁺ komplex keletkezésének egyensúlyi állandója $K_f(\text{P-MH}^+) = 5,26 \cdot 10^5$.
- Összekeverünk 100 μL 100 μM -os **P**, 50 μL 200 μM -os **L** és 50 μL 200 μM -os **M** oldatot (pH-juk 9,50-re pufferelt). A **P** fehérje hány százaléka van az egyes komplexekben? Számítsa ki az oldatban a szabad és komplexált részecskék koncentrációit!

HO-70. A jód használható az ivóvíz fertőtlenítésére. Vizes oldatban előforduló több szerves vegyület közül (pl. hipójódosav, HOI; jódát,

IO_3^- ; jodid, I^- és trijodid I_3^-) az utolsókkal foglalkozunk most. A következő egyensúlyi reakció játszódik le:



Ha vizes jódoldathoz diklórmetánt adunk, akkor a jód megoszlik a két fázis között az alábbi egyensúlyi folyamatnak megfelelően. A folyamat egyensúlyi állandója 150.



A jód és trijodid koncentrációjának meghatározására jól használható módszer az ismert koncentrációjú tioszulfát-oldattal végzett titrálás.

A trijodid-képződés egyensúlyi állandójának meghatározására a következő kísérleteket végezték el 298 K-en. Ha 50 ml 0,010 M KI oldatot 25,0 ml diklórmetános jódoldattal összekeverjük, két fázis keletkezik. Feltételezhető, hogy a keveredéssel térfogatváltozás nem járt. Az összekeverés után kapott szerves fázis 5,00 ml-es részletét tiszta oldószerrel 100,0 ml-re hígították. A híg oldatnak a látható fény tartományában felvett spektruma 510,0 nm-nél mutatott elnyelési maximumot, mégpedig egy 1,00 cm úthosszúságú küvetában mérve 0,516-os abszorbanciaérték mellett. A jód moláris abszorpciós koefficiense ebben az oldószerben, ennél a hullámhossznál 858. A fényelnyelés és a koncentrációk kapcsolatáról a KÖKÉL 2009/5 száma írt (<http://olimpia.chem.elte.hu/evek/2009/2lev.pdf>).

A vizes oldatból 25,0 ml részletet vettek ki, KI felesleget adtak hozzá 10,0 ml 0,100 M KI-oldat formájában, majd az elegyet 0,0100 M nátrium-tioszulfát-oldattal megtitrálták. A végpont eléréséhez 3,10 ml titrációoldat volt szükséges.

- Írja fel a jód és a trijodid titrálása során lejátszódó folyamatok egyenleteit! Mi az oxidáló- és redukálószer? Adja meg a kén oxidációs számát!
- Mi volt a I_2 egyensúlyi koncentrációja összekeverés után a szerves és a vizes fázisban?
- Mi volt a jodid- és trijodidion egyensúlyi koncentrációja összekeverés után a vizes fázisban? Mi a trijodid képződésének egyensúlyi állandója ezen a hőmérsékleten? Mi volt diklórmetános jódoldat eredeti koncentrációja?

HO-71. Kísérletileg jól megalapozott tény, hogy az atomok és molekulák belső energiája csak bizonyos értékeket vehet fel; ezek az ún. kvantált energiák. Egy molekula belső energiája a teljes energia kinetikus energia

nélküli része. A kinetikus energia nincs kvantálva, és nem játszik szerepet a molekula fényelnyelésében. Az atomok belső energiája az elektronok atommag körüli mozgásából származik. A molekulákban a molekula rezgése és forgása is hozzájárul a belső energiához.

A molekula „megengedett” belső energiáit, az ún. energiaszintjeit energia szerint növekvő sorrendben számozzák: $E_1, E_2, E_3, \dots$. A legalacsonyabb szint (E_1) az alapállapot. A többi állapotot gerjesztett állapotként ismerjük. Értelemszerűen csak egy alapállapot, és végtelen sok gerjesztett állapot van. Az energiaszintek halmaza jellemző az egyes atomokra és molekulákra.

Amikor egy molekulából felépülő mintára egy λ hullámhosszú monokromatikus fénysugarat bocsátanak, akkor a fény és a molekulák között energiacsere jöhet létre. A molekulákkal való kölcsönhatás szempontjából a monokromatikus fénysugár tulajdonképpen fénysebességgel haladó és azonos energiájú fotonok áramának tekinthető. Az egyes fotonok energiája: $E_{\text{foton}} = h\nu$, ahol h a Planck-állandó és ν a fény frekvenciája, ami a hullámhosszból kiszámítható: $\nu = c/\lambda$. Minthogy c , a fénysebesség állandó, akár a hullámhossz, akár a frekvencia jellemezheti a fény fotonjait.

A molekula energiát vehet fel a fénysugártól, miközben a belső energiája az egyik lehetséges állapotból egy másikba kerül. Vegyünk egy alapállapotú molekulát kiindulásként. A kapott állapot a gerjesztett állapotok egyike lehet csak. Ennek megfelelően a molekula által felvehető energia csak az alábbi értékeket veheti fel: $\Delta E = E_n - E_1$, ahol $n=2, 3, \dots$. Értelemszerűen a fénysugárnak pontosan ekkora energiát kell átadnia.

A fénysugár fotonjait a molekula elnyelheti tehát, de ez a fény frekvenciájától függ. Csak akkor veheti át a foton energiáját a molekula, ha az pontosan megegyezik az egyik megengedett ΔE értékkel. A fény abszorpciójának alapvető feltétele tehát így fejezhető ki: $h\nu = \Delta E$. Ez csak az egyik szükséges feltétel. Az atom vagy molekula és annak az energiaszintjeinek jellegétől függően további ún. kiválasztási szabályoknak is teljesülniük kell.

Egy hidrogénatomokat tartalmazó zárt mintacsövet monokromatikus fénnel sugároztak be. Hat kísérletet végeztek különböző hullámhosszakkal.

Kísérlet	1	2	3	4	5	6
λ (nm)	129,6	121,6	101,6	97,25	94,97	94,11

A hidrogénatom lehetséges energiaszintjeit a következő összefüggés adja meg:

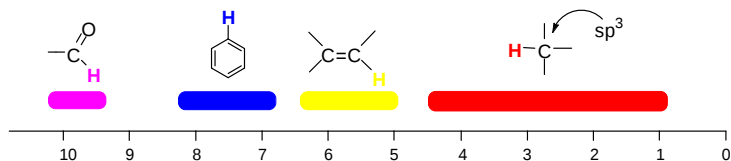
$$E_n = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Itt $R_H = 2,1787 \cdot 10^{-18}$ J a Rydberg-állandó. A minta hidrogénatomjai kezdetben jó közelítéssel mind alapállapotban vannak. A hidrogénatom esetében nincsenek a fényelnyelésre vonatkozó további kiválasztási szabályok.

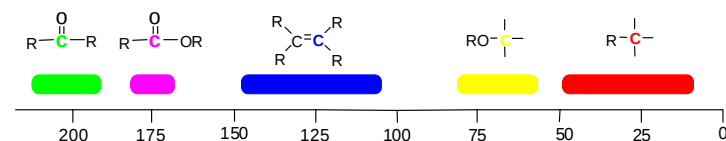
Melyik kísérletben várható fényelnyelés és milyen átmenetekre lehet ekkor számítani?

HO-72.

A szerves molekulák ^1H NMR spektrumában azonosítani lehet a molekula hidrogénatomjainak megfelelő jeleket. A spektrum jeleinek pozíciójából (kémiai eltolódás) és felhasadásából felismerhető a hidrogénatomok típusa és kapcsolatai. A kémiai eltolódás néhány jellegzetes tartományát mutatja az ábra.



A ^{13}C NMR spektrum sokban analóg a ^1H NMR spektrummal. Segítségével a szerves molekulák szénatomjait lehet azonosítani. A spektrumban annyi jelet (mégpedig felhasadás nélkül) lehet azonosítani, ahányféle különböző szénatom van a molekulában. Az alábbi spektrumokban a jelek intenzitását nem tüntették fel, csak a kémiai eltolódását (a mért spektrumokban a primer, szekunder, terciér és kvaterner szénatomokhoz tartozó relatív intenzitás általában eltér). A ^{13}C NMR spektrumok néhány jellegzetes tartományát mutatja az ábra.



Hat, betűvel jelölt konstitúciós izomer NMR spektrumai találhatóak alább. A jelek felett a jelet adó protonok számát tüntették fel. A rövidítések jelentése: s = szinglet, d = dublett, t = triplett, q = kvartett, qui = kvintett, h = hextett.

- A vegyületek összetétele $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$.
- Mindegyik egyenes szénláncú.
- A vegyületek infravörös spektrumában nem látszik OH csoport.
- Az egyik oxigén sp^2 , a másik sp^3 állapotú.

Rajzolja fel mind a hat izomer szerkezetét!

